



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application of

Manabu SERIZAWA et al.

Application No.: 10/660,614

Filed: September 12, 2003

Docket No.: 117111

For: IMAGE FORMING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-062888 Filed March 10, 2003

Japanese Patent Application No. 2003-163390 Filed June 9, 2003

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

☒ are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

Thomas J. BARDENI
Reg. No. 30,411

JAO:JSA/emt

Date: February 17, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

Please grant any extension
necessary for entry;

Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月10日
Date of Application:

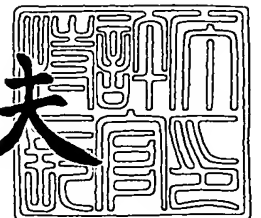
出願番号 特願2003-062888
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-062888]

出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3100442

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00123

【提出日】 平成15年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 13/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 芹澤 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 谷口 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 久保 勉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 柳田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清徳 滋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 松村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 末子

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナーにより、電子写真用感光体上に形成された静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、該電子写真用感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、該静電荷像現像用トナー表面上に1種又は2種以上の金属酸化物または金属窒化物粒子を有し、かつ該静電荷像現像用トナーがビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有する形状係数が110～140の静電荷像現像用トナーであり、更に該静電荷像現像用トナーの160℃における貯蔵弾性率($G'(160)$)が以下の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

$$80 \text{ Pa} \leq G'(160) \leq 620 \text{ Pa}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を二成分現像剤で現像し、可視化する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法等のように、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程等を経て感光体表面の静電潜像を現像し、転写工程、定着工程等を経て前記静電潜像が可視化される。

【0003】

従来、現像システムのための電子写真用感光体には、セレン、セレン化砒素、硫化カドミウム等の無機系光導電性物質が用いられてきたが、容易な製造性を有する有機系光導電性物質を感光層に用いたものが提案され実用化されている。該光導電性物質には、正孔輸送性のものと電子輸送性のものに大別できるが、有機材料では正孔輸送性の材料のほうがより高性能を得やすいため、電荷輸送層に正

孔輸送性の材料を使用し、これを電荷発生層上に積層した積層型の負帯電型の感光体が広く用いられている。

前記電荷輸送層には電荷輸送物質としてアントラセン、ピレン等の多環芳香族化合物、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、テトラフェニルベンジジン誘導体等が用いられるが、これらは電荷輸送性を向上させるため、芳香環以外にも脂肪族系の二重結合を多く含む化合物を用いるのが普通である。しかしながらこのような脂肪族系の二重結合は酸化されやすく、特に感光体表面はコロナ放電等により、酸化性の強いオゾン、窒素酸化物等により酸化の影響を極めて受け、結果として電位、感度の変化等を生じ、感光体性能を低下させてしまう。

【0004】

これに対して、例えば、トリアジン環とヒンダードフェノール骨格を有する化合物（特許文献1参照）、トリアルキルアミン、芳香族アミン化合物（特許文献2、3参照）、アミン化合物（特許文献4参照）、アミン化合物およびヒンダードアミンもしくはヒンダードアミド化合物等の酸化防止剤、安定剤等を添加して、感光体表面の酸化、劣化を防止する電子写真用感光体が報告されている（特許文献5参照）。

しかしながら、前記静電潜像を可視化する現像工程において、可視化に用いられるトナーには粉体流動性、帯電性等を向上、制御する目的で通常シリカ、チタニア等の無機金属酸化物が外添されたり、定着性向上を目的に同様の無機金属酸化物が内添されたり、また特にトナーが磁性トナーである場合にはフェライト等の磁性粉が添加されており、これらの金属酸化物等は現像時に感光体に衝突、付着し、その際、感光体の表面層を削り、さらにクリーニング工程で残留したトナー、無機金属酸化物等はブラシ、ブレード等により感光体表面に押し付けられ、そのために感光体表面層は更に削られる。このように感光体表面層は酸化と摩耗を徐々に繰り返し、結果的に感光体の性能は低下してしまうため耐久性を得ることができない。特にグラフィックアーツ領域では、一度に使用されるトナーの量が多いためこの傾向が著しい。

通常感光体表面の電荷輸送層は電荷輸送材料の他にポリカーボネート樹脂、ポ

リアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂等のバインダー樹脂を含有させることにより耐摩耗性を向上させたり、さらに電荷輸送層の上層に比較的硬度の高いポリシロキサン化合物等の表面保護層を設けることにより更に耐摩耗性を向上させる試みがされている（特許文献 6 ～ 8 参照）。しかしながらトナー表面の外添剤として使用される無機金属酸化物は通常 20 nm 以下の微粒子で前記バインダー樹脂や前記表面保護層よりも硬度が高いため、耐久性を多少は向上させることはできるものの、本質的な改善にはならないのが現状である。

【 0 0 0 5 】

また前記感光体の耐久性向上を目的として、トナーに付着する外添剤の付着力を制御して遊離外添剤量を制御させたり（特許文献 9 参照）、トナー表面に存在する外添剤の付着力をある程度強く付着させることにより外添剤のスペント化を防止する方法が取られている（特許文献 1 0 参照）。しかしながらこの方法は外添剤が本来持つトナーの流動性を低下させてしまうため、例えば現像器内でトナーがブロッキングする等の問題が生じてしまう。

【 0 0 0 6 】

トナーの製法は通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、離型剤等とともに溶解混練し、冷却後微粉碎し、さらに分級する混練粉碎製法が使用され、これらトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。通常の混練粉碎製法では、トナー形状及びトナーの表面構造は不定型であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化することから意図的なトナー形状及び表面構造の制御は困難である。また、混練粉碎製法では、後述する 160℃ における貯蔵弾性率 (G' (160)) が 7 0 0 P a 以上のトナーしか得ることができない。

従って、かような問題を解決した、感光体の耐久性が高く、かつ画像に対する欠陥のない画像形成方法が求められている。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 62-105151 号公報

【特許文献 2】

特開昭63-004238号公報

【特許文献 3】

特開昭63-216055号公報

【特許文献 4】

特開平3-172852号公報

【特許文献 5】

特開平10-282696号公報

【特許文献 6】

特開2001-15439号公報

【特許文献 7】

特開2002-062777号公報

【特許文献 8】

特開2002-221886号公報

【特許文献 9】

特開平09-179467号公報

【特許文献 1 0】

特開2002-062683号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、トナー内部および／または表面に存在する外添剤を代表とする金属酸化物による帯電、現像、転写、クリーニングの各工程における感光体表面の摩耗、酸化を防止し、電位、感度の変化等、感光体性能の低下の少ない画像形成方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

斯かる実状において、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、感光体表面の摩耗、酸化が問題となる、不飽和二重結合を有する化合物を表面に含有する感光体に、特定の形状係数及び貯蔵弾性率を有するトナーを組み合わせることにより上記問題点が解決されることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、次のものを提供するものである。

【0010】

〈1〉 結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナーにより、電子写真用感光体上に形成された静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、該電子写真用感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、該静電荷像現像用トナー表面上に1種又は2種以上の金属酸化物又は／及び金属窒化物粒子を有し、かつ該静電荷像現像用トナーがビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有する形状係数が110～140の静電荷像現像用トナーであり、更に該静電荷像現像用トナーの160℃における貯蔵弾性率(G' (160))が以下の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

$$80 \text{ Pa} \leq G' (160) \leq 620 \text{ Pa}$$

【0011】

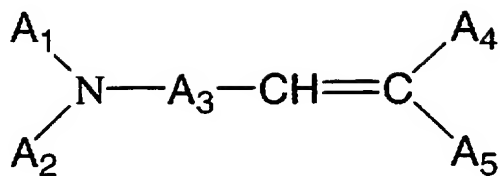
〈2〉 金属酸化物又は／及び金属窒化物粒子の全添加量がトナーに対して0.1重量%以上10重量%以下であり、かつ該金属酸化物および／または金属窒化物粒子の全量に対するこれらの $0.03 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が以下の範囲であることを特徴とする〈1〉に記載の画像形成方法。

$$0.01 \leq (0.03 \mu\text{m以下の粒子の量}) / (\text{金属酸化物および／または金属窒化物粒子の全量}) \leq 0.8$$

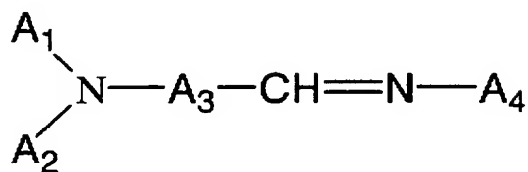
〈3〉 電子写真用感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物が下記一般式(1)から(5)に示す少なくとも1種類の構造を有し、かつ該電子写真用感光体が酸化防止剤を含有することを特徴とする〈1〉に記載の画像形成方法。

【0012】

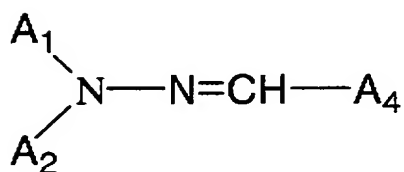
【化1】



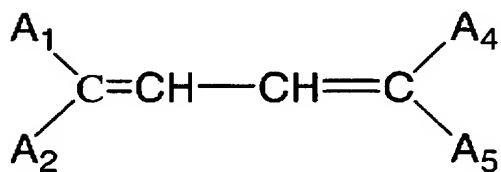
一般式 (1)



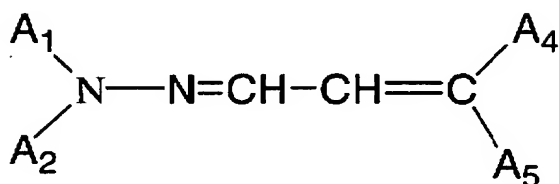
一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)

【0013】

(一般式1~5中、 A_1 、 A_2 、 A_4 及び A_5 は、同一又は異なって、水素原子、炭

素数1～6のアルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、ナфтаセニル基、ビフェニル基、ベンジル基、ピリジル基又はカルバゾリル基を示し、これらは更に置換基を有していても良い。A₃は置換基を有していても良いアルキレン基を示す。)

【0014】

〈4〉 静電荷像現像用トナーが、1ミクロン以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液と着色剤を分散した着色剤分散液とを混合し、樹脂粒子及び着色剤をトナー粒径に凝集させ、得られた凝集体を樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱、融合させた着色トナー粒子を用いたものである〈1〉に記載の画像形成方法。

【0015】

〈5〉 静電荷像現像用トナーが、1種又は2種以上の離型剤を含有することを特徴とする〈1〉に記載の画像形成方法。

〈6〉 前記静電荷像現像用トナーの平均粒径が3～9 μ mであることを特徴とする〈1〉に記載の画像形成方法。

〈7〉 ビニル性二重結合を有する重合性単量体が、カルボキシル基を有するものである〈1〉に記載の画像形成方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の画像形成方法は、結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナーにより、電子写真用感光体上に形成された静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、該電子写真用感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、該静電荷像現像用トナー表面上に1種又は2種以上の金属酸化物又は／及び金属窒化物粒子を有し、かつ該静電荷像現像用トナーがビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有する形状係数が110～140の静電荷像現像用トナーであり、更に該静電荷像現像用トナーの160℃における貯蔵弾性率(G'(160))が80Pa以上620Pa以下の範囲にあることを特徴とする画像形成方法である。

【0017】

まず、本発明に用いられる、感光体表面の不飽和二重結合を有する化合物について説明する。

該化合物の不飽和二重結合はフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の芳香環を構成する二重結合以外のものであれば特に制限はない。芳香環は構成する環内に π 電子による二重結合を有しているものの、それらは互いに共役しているため、例えばフェニル基の場合なら構成する6員環は3つの一重結合と3つの二重結合ではなく、6つの1.5重結合のような構造を持つため酸化には比較的強い。これに対し脂肪族系の二重結合はこの効果がほとんどないために酸化されやすくなる。一般式(1)～(5)に示す化合物では、例えば一般式(1)で示される A_3 が芳香環であれば隣接するフェニル基の分極による共役作用による効果がある程度は得られるものの、芳香環は一般に他の官能基へ電子を押し出すいわゆる電子供与性を持つため、該脂肪族系不飽和二重結合はさらに酸化に対して弱くなる傾向にある。またフェニル基にハロゲン、ニトロ基等の電子吸引性の官能基を置換させ前述の芳香環による電子供与性をある程度制御しても、前記脂肪族系不飽和二重結合は芳香族系不飽和二重結合に対して酸化されやすい。従って、本発明は、表面に不飽和二重結合を有する化合物を有する感光体に的を絞っている。

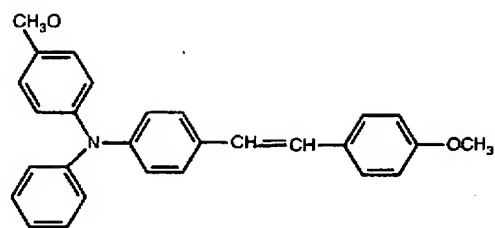
【0018】

本発明に用いられる感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物は前記一般式(1)～(5)に示される少なくとも1種類の構造を持つ化合物が電荷輸送性の点で好ましい。具体的な例を挙げれば、以下に示すようなものである。

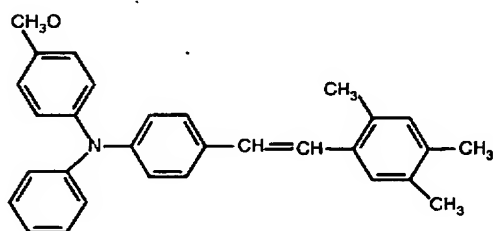
【0019】

【化 2】

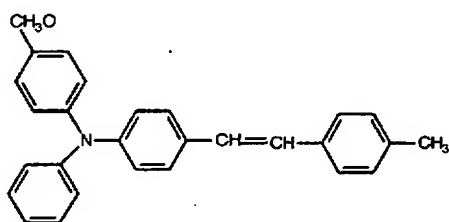
化合物 1-1



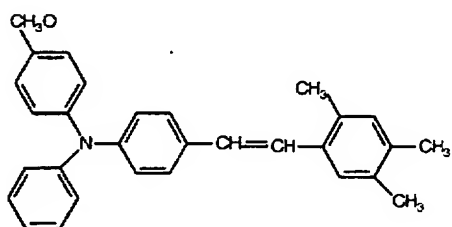
化合物 1-2



化合物 1-3



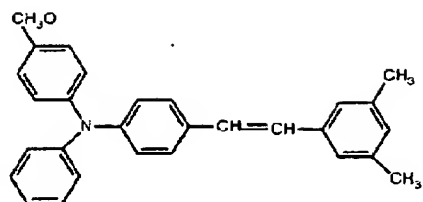
化合物 1-4



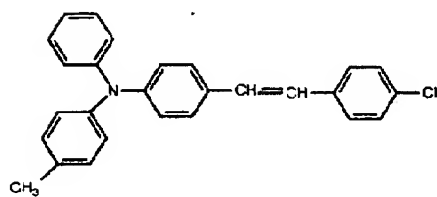
【0020】

【化 3】

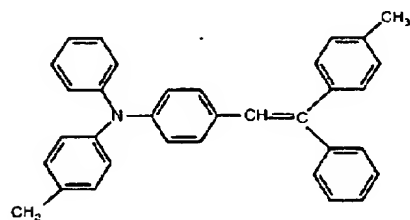
化合物 1-5



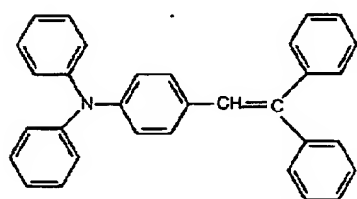
化合物 1-6



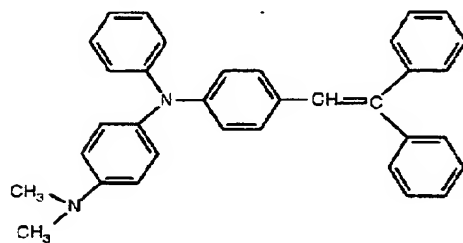
化合物 1-7



化合物 1-8



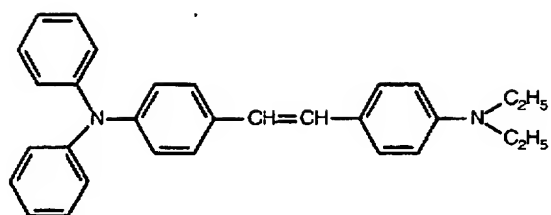
化合物 1-9



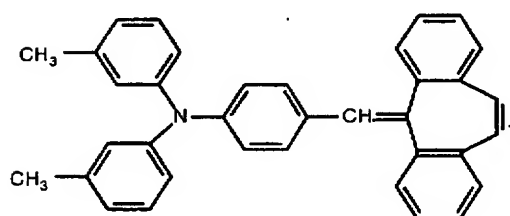
【 0 0 2 1 】

【化 4】

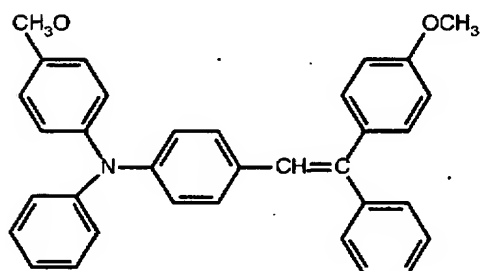
化合物 1-10



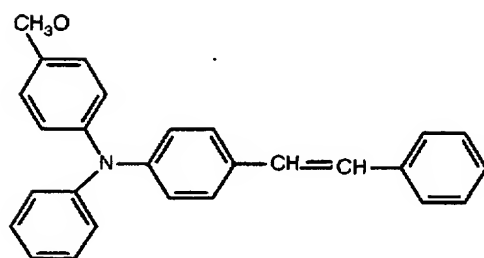
化合物 1-11



化合物 1-12



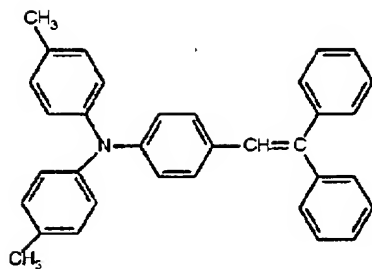
化合物 1-13



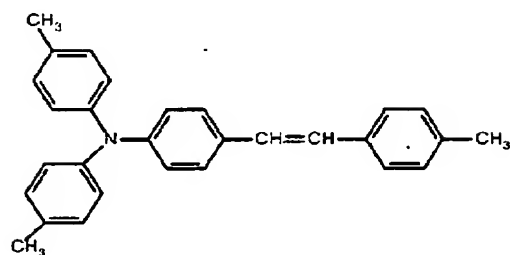
【 0 0 2 2 】

【化 5】

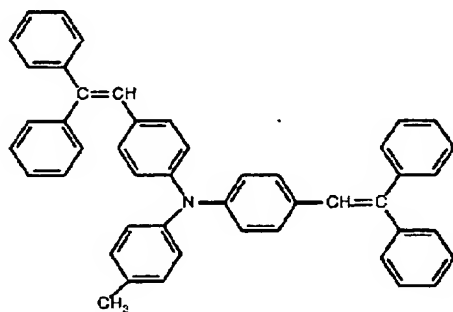
化合物 1-14



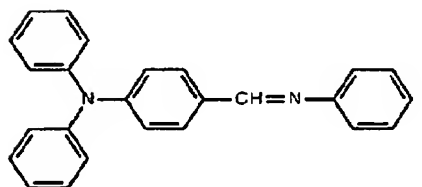
化合物 1-15



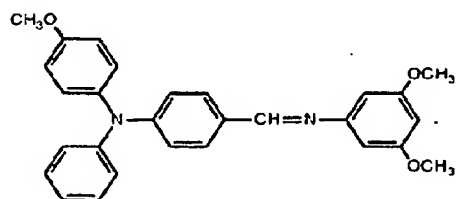
化合物 1-16



化合物 2-1



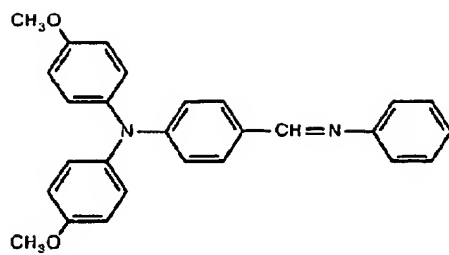
化合物 2-2



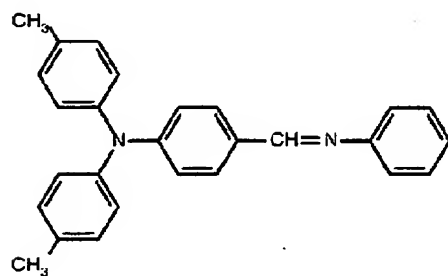
【 0 0 2 3 】

【化 6】

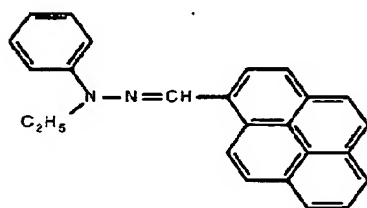
化合物 2-3



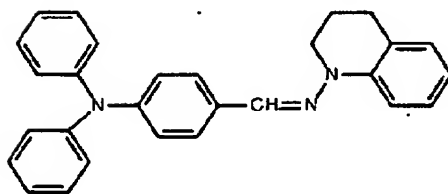
化合物 2-4



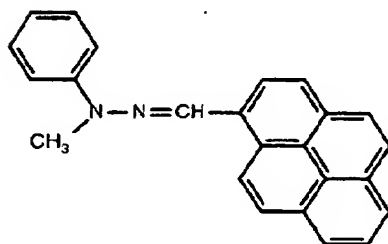
化合物 3-1



化合物 3-2



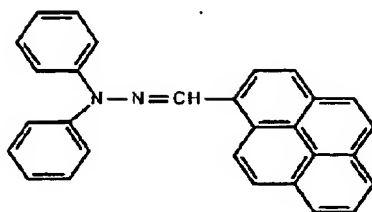
化合物 3-3



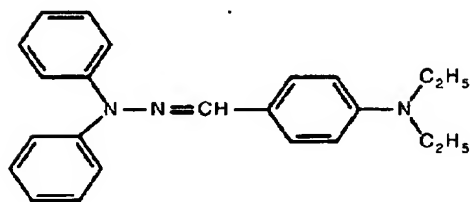
【 0 0 2 4 】

【化 7】

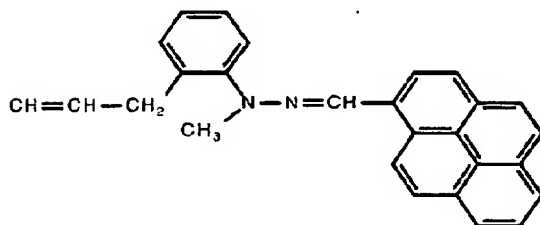
化合物 3-4



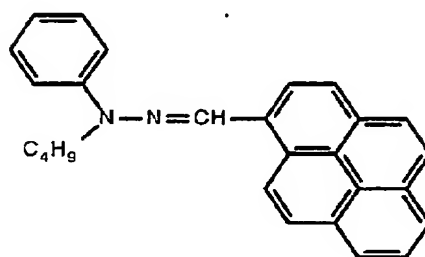
化合物 3-5



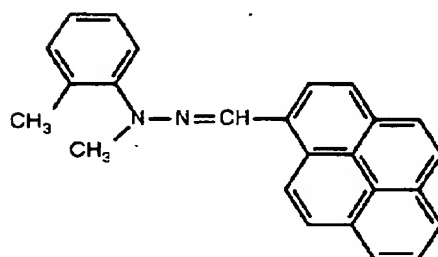
化合物 3-6



化合物 3-7



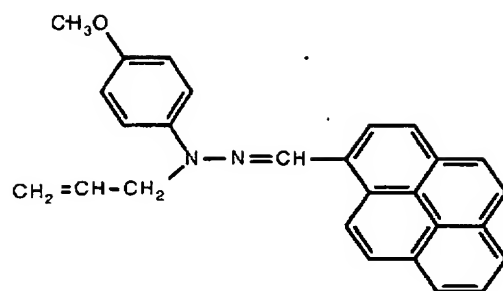
化合物 3-8



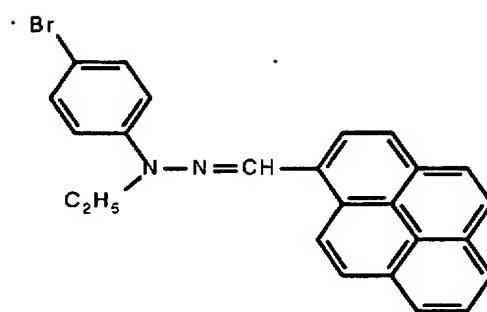
【 0 0 2 5 】

【化 8】

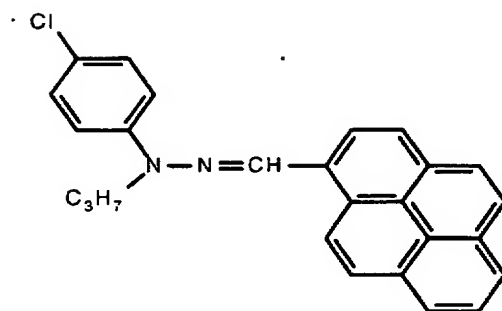
化合物 3-9



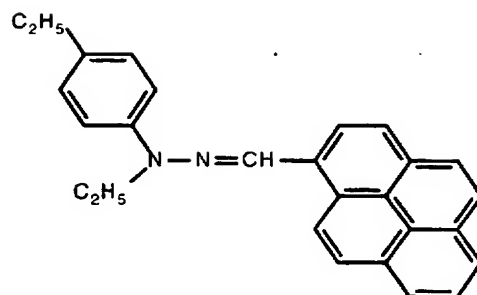
化合物 3-10



化合物 3-11



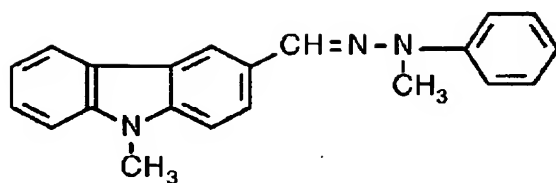
化合物 3-12



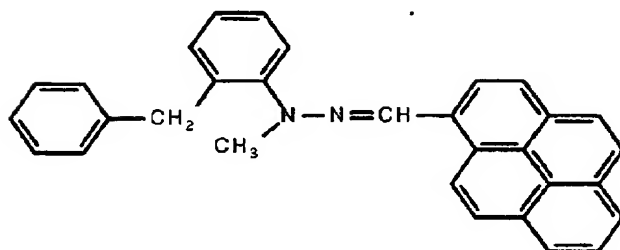
【 0 0 2 6 】

【化 9】

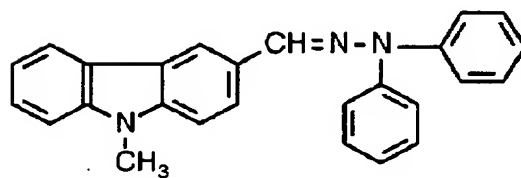
化合物 3-13



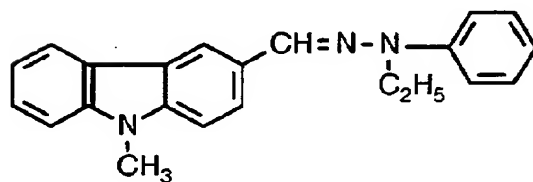
化合物 3-14



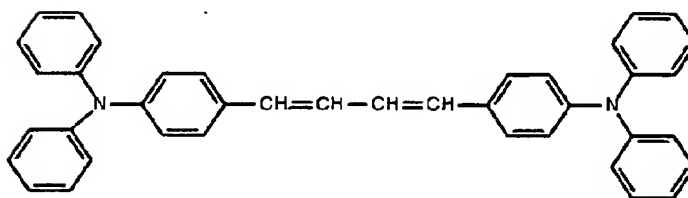
化合物 3-15



化合物 3-16



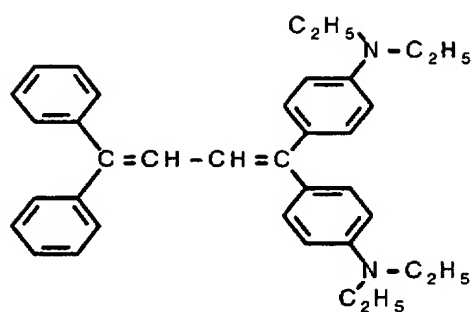
化合物 4-1



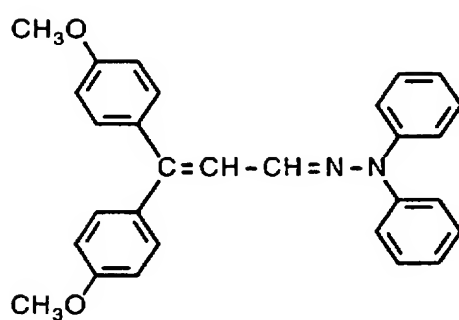
【0027】

【化 10】

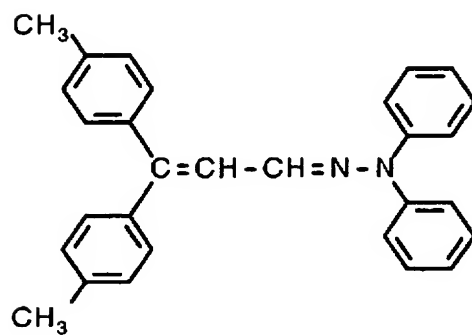
化合物 4-2



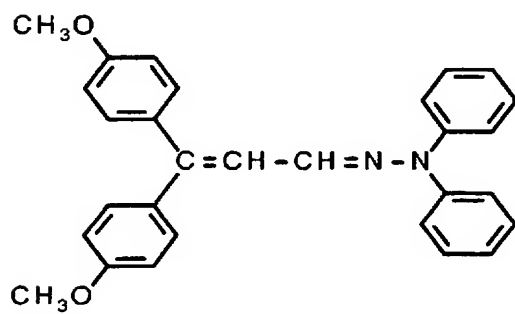
化合物 5-1



化合物 5-2



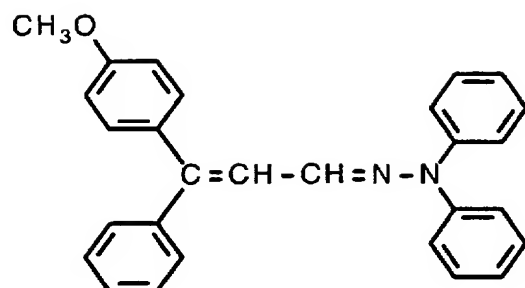
化合物 5-3



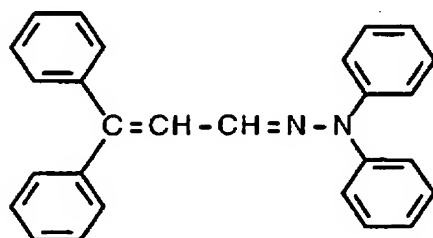
【0028】

【化 1 1】

化合物 5-4



化合物 5-5



【0029】

これらのうち一般式 (1) または (3) で表される化合物1-1から1-16までと化合物3-1から3-16までの化合物が感光体表面電位、感度の観点から好ましく、さらに化合物1-1から1-10までと化合物3-1から3-14までのものがより同観点から好ましい。

またこれらの化合物は1種類を単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。

【0030】

電荷輸送物質には前記一般式 (1) から (5) に挙げた構造を持つ化合物以外に、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、

ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等があり、これらの化合物を前記一般式(1)から(5)に挙げた構造を持つ化合物と混合して用いても良い。

【0031】

電荷輸送層は通常、前記電荷輸送材料に結着樹脂を混合して用いるが、該結着樹脂としてはポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等溶剤に可溶な樹脂を挙げることができる。この内、ポリカーボネート樹脂が耐摩耗性、樹脂の接着性等の点で優れている。

【0032】

電荷輸送層は前記結着樹脂と前記電荷輸送物質(不飽和二重結合を有する化合物を含む)を有機溶媒に溶解し、一定の膜厚に調整し、その後に該有機溶媒を乾燥させて形成される。よって有機溶媒としては、該結着樹脂と該電荷輸送材料を適当な濃度まで溶解させ、かつ適度な揮発性を持つことが必要である。有機溶媒は毒性や引火性が低く、取扱いの容易なものが良いのは言うまでもない。

該有機溶媒の具体例としては使用する結着樹脂にもよるが、仮に結着樹脂にポリカーボネート樹脂を用いた場合、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類;メチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン等の含ハロゲン類;酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪酸アルキルエステル類;テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ピリジン、エチルアミン等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0033】

前記電荷輸送層における電荷輸送材料と該結着樹脂との質量比率(電荷輸送材料/該結着樹脂)は0.08~6程度が好ましく、より好ましくは0.15~4、さらに好ましくは0.2~1.5である。質量比率が0.08未満であると電荷輸送層中における電荷輸送材料の比率が小さく、必要な電位、感度を得ることができない。また前

記質量比率が6を超える場合、電荷輸送層の膜としての強度が保てないため好ましくない。

【0034】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体の基本的な例としては以下の様な構造を持つものが挙げられる。すなわち感光体は導電性支持体上に電荷発生物質を少なくとも含有する電荷発生層を形成させた後、この上に前述のような結着樹脂と電荷輸送材料を少なくとも含有する電荷輸送層を形成させる積層感光体を感光層として用いたものが挙げられる。

【0035】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体の導電性支持体としては体積抵抗が 1×10^{10} 以下の導電性を示すものであれば特に制限はない。導電性支持体の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を蒸着等の方法によりフィルム、あるいはプラスチック等に被覆したもの、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル等の金属板を素管化し、その後切削、研磨等によって表面処理した管等を挙げることができる。

【0036】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体の電荷発生層としては電荷発生物質を含有し層形成可能な材料であれば特に制限はない。

該電荷発生物質としては、公知の材料であれば特に制限なく用いることができる。また電荷発生物質としては無機系材料と有機系材料に分類することができる。

無機系材料の具体例としては結晶セレン、アモルファスセレン等のセレン類、セレンーテルル、セレンーテルルーハロゲン、セレンーヒ素等の含セレン化合物類、アモルファスシリコン等が挙げられ、該アモルファスシリコンにはホウ素、リン等の原子をドーピングしたものをを用いることができる。

また、有機系材料としては、公知の材料を用いることが可能である。具体例としてはクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等の金属を含有した金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン

系顔料、アズレニウム塩系顔料、スクエアリック酸メチン系顔料、カルバゾール系骨格、ジフェニルアミン系骨格、ジベンゾチオフエン系骨格、フルオレノン系骨格、オキサジアゾール系骨格、ビススチルベン系骨格、ジスチリルオキサジアゾール系骨格、ジスチリルカルバゾール系骨格をそれぞれ含有するアゾ顔料類、ペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン系およびトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン系およびナフトキノン系顔料、シアニン系顔料、アゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。

これらの電荷発生物質のうち有機系材料が工程の簡易さの点から好ましく、さらにクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等の金属を含有した金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、カルバゾール系骨格、ジフェニルアミン系骨格、ジベンゾチオフエン系骨格、フルオレノン系骨格、オキサジアゾール系骨格、ビススチルベン系骨格、ジスチリルオキサジアゾール系骨格、ジスチリルカルバゾール系骨格をそれぞれ含有するアゾ顔料類が本発明の感光体を作製する上で好ましい。

これらの電荷発生物質はそれぞれ単独で用いても良く、2種以上を混合して用いることもできる。

【0037】

電荷発生層には層形成の容易さ、層の強度等の観点から、必要に応じてバインダー樹脂を含有させて用いることができる。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン、ポリエステル、ポリブチルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリビニルカルバゾール、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、スチレン-アクリロニトリル系樹脂、ABS樹脂等が挙げられる。これらの樹脂のうちポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂が塗布の容易さ等の観点からより好ましく用いられる。これらの樹脂は単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0038】

該電荷発生層の電荷発生物質とバインダー樹脂の比率は、質量比率（電荷発生物質／バインダー樹脂）で0.03～5、より好ましくは0.1～3、さらに好ましくは0.15～2の範囲が、電荷発生層の十分な性能を発揮させる点で好ましい。0.03未満の場合電荷発生材料の量が少なく、電荷発生量が十分でなく、また5を超える場合はバインダーが少なくなるため、電荷発生層の接着性が低下してしまうため好ましくない。

【0039】

これら積層型の感光体の各層はロールコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング等の公知の方法によって形成させることができる。この中ではディップコーティング、スプレーコーティングが層厚の均一性、製法の安定性の観点から好ましい。

これらの各層の好ましい膜厚は、電荷発生層が0.1～10 μ m、より好ましくは0.3～8 μ m、さらに好ましくは0.5～5 μ mである。また電荷輸送層は3～50 μ m、好ましくは10～40 μ m、さらに好ましくは15～30 μ mであり、各層がこの範囲であれば感光体の電位、感度にすぐれ、また膜強度の高い、耐久性のすぐれたトナーを得ることができる。

【0040】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体には、該導電性支持体と該電荷発生層との接着性の向上、電荷発生層の塗工性の改善、残留電位の低減等を目的として、該導電性支持体と該電荷発生層との間に下引き層を設けることもできる。

【0041】

該下引き層の構成成分としては、塗工性を有する高分子材料を用いるのが一般的である。該高分子材料の具体例としては、ポリアクリル酸エステル誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、等の熱可塑性樹脂類；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂類を挙げることができる。

これらの樹脂のうち導電性支持体との成膜性、電荷発生層との密着性等の観点から、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルブチラール等の熱可塑性樹

脂を好ましい。

これらの樹脂は単独で用いても、また2種類以上を混合して用いても良い。更に2種類以上の樹脂をそれぞれ塗工し、下引き層を復層化して用いることもできる。

【0042】

下引き層は、該高分子材料を、例えば2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジクロロエタン、クロロベンゼン等の含ハロゲン系炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等の有機溶剤に溶解させた後、ディップコート、スプレーコート等の方法で該導電性支持体上に塗工処理し、その後加熱処理等の方法で該有機溶媒を除去し形成させることができる。

【0043】

また該下引き層では、該導電性支持体との密着性向上、下引き層の強度向上、電荷発生層との密着性および／または電荷発生層形成時における塗布工程を容易にする目的で、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル等のアクリル酸誘導体、テトラメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤および／またはチタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、金属アルコキシド等の架橋性単量体を高分子材料と併用して用いることもできる。

【0044】

下引き層の膜厚は0.1~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.3~7 μ m、さらに好ましくは0.5~5 μ mである。これが、0.1 μ m未満であると、下引き層の効果である残留電位の低減等に効果がなく、また10 μ mを超える場合は塗膜の均一性を悪化させやすくなるため好ましくない。

【0045】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体には、感光体表面層の酸化を防止し感光体性能の維持を目的として、酸化防止剤を用いることができる。

本発明に用いることができる酸化防止剤は特に制限はなく、公知のものをを用い

ることができる。酸化防止剤の具体例としては、

2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのモノフェノール類；2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのビスフェノール類；1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、トコフェノール類などの高分子フェノール類；*N*-フェニル-*N*'-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ジ-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ジメチル-*N*, *N*'-ジ-*t*-ブチル-*p*-フェニレンジアミンなどのパラフェニレンジアミン類；2, 5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン、2, 6-ジドデシルヒドロキノン、2-ドデシルヒドロキノン、2-ドデシル-5-クロロヒドロキノン、2-*t*-オクチル-5-メチルヒドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルヒドロキノンなどのヒドロキノン類；ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなどの有機硫黄化合物類；トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなどの有機リン化合物類などが挙げられる。これらのうちより好ましいのはモノフェノール類、ビスフェノール類であり、さらにモノフェノール類が感光体性能の維持の点で好ましい。

【0046】

これらは1種単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また通常該酸化防止剤は感光体表面層の電荷輸送層添加され用いられるが、電荷発生層に添加させ用いても良い。また後述するように、電荷輸送層のさらに上層に保護層を用いた場合には、該保護層に添加しても良い。

【0047】

本発明の画像形成方法に用いられる感光体には、感光体表面層の酸化、摩耗を防止することを目的として熱硬化性シリコン、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のハードコート系の材料を保護層として設けることができる。

【0048】

次に、本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーについて説明する。

一般にトナーは一成分現像剤であれば帯電スリーブや帯電ブレード、二成分現像剤であればキャリア等のように何らかの帯電部材との接触により帯電する。その場合接触する部分はトナーの尖りの部分であり、一般的に結着樹脂は絶縁性であることから、トナーの帯電量はこの尖りの部分が最も高いものと推定される。このトナーが現像工程で感光体表面に接触する場合、帯電量の高いトナーの尖りの部分から接触すると考えるのが妥当である。トナーを混練粉碎法で作製した場合、トナー形状は事実上制御することはできず、形状係数 $S F 1$ は140を超えるものが大半である。この混練粉碎トナーが現像される場合、トナーの尖りの部分から感光体に衝突するため、トナーと感光体表面との接触面積が小さく、したがってこの尖りの部分にある外添剤等の金属酸化物に過剰の圧力がかかり感光体表面を傷つけたり、場合によっては該感光体表面に刺さったりして残留してしまう。

これに対し形状係数 $S F 1$ が110～140のトナーでは、前述のような尖りの部分が存在しないか、あるいは存在しても混練粉碎法のトナーのように鋭くはなく、角の丸まった形状を有している。このようなトナーの場合、前述のように感光体に衝突してもその接触面積は混練粉碎トナーよりも広く、そのため感光体表面とトナーとの間にある外添剤にかかる圧力は小さくなるため、感光体に傷をつけ難くすることができる。

従って、本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーは形状係数 $S F 1$ が110～140の粒子を持つものである。

【0049】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーの製法としては形状係数が110～140の粒子を形成できる製法であれば特に制限はないが、特に好ましいのは乳化重合凝集法である。乳化重合凝集法は、1ミクロン以下の樹脂粒子を分散した樹脂粒子分散液、着色剤を分散した着色剤分散液を混合し、樹脂粒子、着色剤をトナー粒径に凝集する工程(以下「凝集工程」と称することがある)、樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し凝集体を融合し着色トナー粒子を形成する工程(以下「融合工程」と称することがある)を含む。

【0050】

該凝集工程においては、互いに混合された前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び必要に応じて離型剤分散液中の樹脂粒子が凝集して凝集粒子を形成する。前記凝集粒子はヘテロ凝集等により形成され、前記凝集粒子の安定化、粒度／粒度分布制御を目的として、前記凝集粒子とは極性が異なるイオン性界面活性剤や、金属塩等の一価以上の電荷を有する化合物が添加される。

前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂がガラス転移点以上の温度条件で熔融し、凝集粒子は不定形から球形へと変化する。このとき凝集粒子の形状係数は150以上あるものが、球形になるに従い小さくなり、所望の形状係数になった段階でトナーの加熱を中止することにより形状係数を制御することができる。その後凝集物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナーを形成する。

【0051】

また本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーとして懸濁重合法も好ましく用いることができる。前記懸濁重合法は着色剤粒子、離型剤粒子等を、重合性単量体とともに必要に応じて分散安定剤等が添加された水系媒体中へ懸濁させ、所望の粒度、粒度分布に分散させた後、加熱等の手段により重合性単量体を重合し、重合後重合物を水系媒体から分離、必要に応じて洗浄、乾燥させることによって、トナーを形成する方法である。

【0052】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーは160℃における貯蔵弾性率($G'(160)$)が80~620 Paの範囲にあることが必要である。これはトナーが感光体に衝突する際、外添剤をトナー内部に埋め込むことにより、金属酸化物が感光体表面を傷つけたり、残留しないようにするためである。

一般に外添剤等の金属酸化物は0.03 μm 以下と微小であり、該金属酸化物は衝突によって過剰な圧力がかかり同時に微量の熱を発する。その熱は微量であつてもトナー表面の該金属酸化物と接触する僅かな部分をガラス転移点以上に瞬間的に加熱するために埋め込まれるものと推定され、これが160℃における貯蔵弾性率と関係することを本発明者は見出した。

【0053】

前記貯蔵弾性率($G'(160)$)の好ましい範囲は80~620 Paであつて、より好ましくは100~500 Paであり、さらに好ましくは150~400 Paである。

前記貯蔵弾性率($G'(160)$)が80 Pa未満の場合、トナー表面の金属酸化物は現像器内部の攪拌によって埋め込まれたり、またはトナー粒子そのものが攪拌により壊れてしまう等の問題があり好ましくない。また620 Paを超える場合、トナーが硬くなるためトナー粒子表面に前記金属酸化物は埋め込まれず、本発明の効果が得られないため好ましくない。

貯蔵弾性率($G'(160)$)を80~620 Paのトナーは、重合開始剤の量を調整する等により樹脂の分子量を小さめにしたりガラス転移点を低めにする等の方法により得られる。また、乳化凝集法を用いる場合は、凝集剤の種類、量を適宜選択することにより得ることができる。なお、従来の混練粉碎法では、貯蔵弾性率($G'(160)$)が70 Pa以上のトナーとなっており、好ましくない。

前記貯蔵弾性率($G'(160)$)が80~620 Paの範囲のものは、トナーの重合度、ガラス転移点を調整することで得ることができる。より具体的には樹脂の分子量 M_w を20000~35000の範囲、ガラス転移点を50~55℃の範囲にする。このとき主に重合開始剤量と連鎖移動剤量が分子量に大きな効果を持ち、一般的に重合開始剤量を増加し、連鎖移動剤量を増加させると分子量は減少する。同一の分子量を得

る場合には開始剤量を減少させ、同時に連鎖移動剤量を増加させる方法が好ましい。

一般に連鎖移動剤は樹脂の粘性を低下させる傾向を持つものが多く、逆に重合開始剤は分子末端に残留し樹脂の粘度を上昇させてしまうためであると推定される。

また樹脂分子の側鎖に比較的長い炭素数を持つ官能基を若干導入しても好ましい貯蔵弾性率($G'(160)$)を得ることができる。前記官能基により樹脂間および／または樹脂内に僅かな立体障害を生じさせることで、分子間の相互作用を減少させ、貯蔵弾性率($G'(160)$)を好ましい範囲にすることができる。

前記官能基としては、炭素数6以上の脂肪族系のものが好適に用いられる。具体的にはヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ブチル、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイル、ベヘニル等のアルキル、アルキレン基、コレステリル等の脂環式炭化水素基等が好適に用いられる。

またこれらの官能基を有する重合性単量体としては不飽和脂肪酸のエステル化合物が用いられ、より具体的にはアクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル等である。

これらは1種単独で用いても、2種以上を混合させて用いても良い。

前記重合性単量体の好ましい量は、官能基の長さにもよるが、重合性単量体総量の0.1～5質量%の範囲が好ましく、0.3～3質量%がより好ましい。さらに好ましくは0.5～2質量%の範囲である。

0.1質量%未満であると、添加する効果が得られにくくなり、5質量%を超えるとガラス転移点も同時に低下するため、トナーとして使用した場合の保存性が低下する可能性があるため好ましくない。

【0054】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーはビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有することが好ましい。本発明におけるトナーは熱に対する粘度変化の小さい方がトナー表面の金属酸化

物の埋め込みを制御しやすい点ですぐれている。

一般に表面の金属酸化物は粒度に幅を持っており、前述のように感光体とトナーの衝突時に発生する熱量は大粒径の粒子ほど大きいものの、トナーとの接触面積も大きくなるため、微量の熱量では前述のようにガラス転移点以上の温度を得にくくなる。すなわち大粒径粒子ほどトナー表面への埋め込みが困難になってしまう傾向にある。前述のようにビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂はこの金属酸化物の粒径による埋め込まれかたの差を低減できる点で好ましい。

【0055】

前記ビニル性重合性単量体の具体例としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）などが挙げられる。

これらの樹脂は 1 種単独で用いても良いし、2 種以上を併用して用いても良い。

【0056】

また前記結着樹脂を含有していれば、他の樹脂も用いることができる。他の樹脂に特に制限はないが、具体例としてはメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等のシリコーン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポ

リエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

これらの樹脂の前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂に対する割合は0～50質量%が好ましく、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは2～20質量%である。

50質量%を超えると前記ビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られた樹脂の効果が小さくなり、本発明の効果が得られなくなる。

【0057】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーに用いられる着色材としては、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック顔料から選ばれるいずれかを少なくとも1種以上含有することが好ましい。着色剤を1種単独で用いても良いし、同系統の顔料を2種以上混合して用いてもよい。また異系統の顔料を2種以上混合して用いても良い。

前記着色剤としては、例えば、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、ファーンレスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。

【0058】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーにおいて、例えば前記懸濁重合法における分散時の安定化、前記乳化重合凝集法における樹脂粒子分

散液、着色剤分散液および、離型剤分散液の分散安定を目的として界面活性剤を用いることができる。

【0059】

該界面活性剤としては、例えば硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。

本発明におけるトナーにおいては、一般的にはアニオン系界面活性剤は分散力が強く、樹脂粒子、着色剤の分散に優れているため、離型剤を分散させるための界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤が有利である。

非イオン系界面活性剤は、前記アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0060】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0061】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0062】

非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられ

る。

【0063】

界面活性剤の各分散液中における含有量としては、本発明を阻害しない程度であれば良く、一般的には少量であり、具体的には0.01質量%から10質量%程度であり、より好ましくは0.05から5質量%であり、さらに好ましくは0.1から2重量%程度である。含有量が0.01質量%未満であると樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等の、各分散液が不安定になり、そのため凝集を生じたり、また凝集時に各粒子間の安定性が異なるため、特定粒子の遊離が生じる等の問題があり、また10重量%を越えると粒子の粒度分布が広がったり、また粒子径の制御が困難になる等の理由から好ましくない。一般的には粒子径の大きい懸濁重合トナー分散物は、界面活性剤の使用量は少量でも安定である。

【0064】

また本発明におけるトナーに前記懸濁重合法に用いる前記分散安定剤は難水溶性で、親水性の無機微粉末を用いることができる。使用できる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸3カルシウム（ヒドロキシアパタイト）、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が挙げられる。これらの中でも炭酸カルシウム、リン酸3カルシウム等は微粒子の粒度形成の容易さと、除去の容易さの点で好ましい。

また常温固体の水性ポリマー等も用いることができる。具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム等が使用できる。

【0065】

本発明における前記結着樹脂には、必要に応じて架橋剤を添加することもできる。

このような架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族の多ビニル化合物類；フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、ホモフタル酸ジビニル、トリメシン酸ジビニル/トリビニル、ナフタレンジカルボン酸ジビニル、

ビフェニルカルボン酸ジビニル等の芳香族多価カルボン酸の多ビニルエステル類；ピリジンジカルボン酸ジビニル等の含窒素芳香族化合物のジビニルエステル類；ピロムチン酸ビニル、フランカルボン酸ビニル、ピロール-2-カルボン酸ビニル、チオフェンカルボン酸ビニル等の不飽和複素環化合物カルボン酸のビニルエステル類；ブタンジオールメタクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタンジオールメタクリレート、デカンジオールアクリレート、ドデカンジオールメタクリレート等の直鎖多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン等の分枝、置換多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類、コハク酸ジビニル、フマル酸ジビニル、マレイン酸ビニル/ジビニル、ジグリコール酸ジビニル、イタコン酸ビニル/ジビニル、アセトンジカルボン酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、3,3'-チオジプロピオン酸ジビニル、trans-アコニット酸ジビニル/トリビニル、アジピン酸ジビニル、ピメリン酸ジビニル、スベリン酸ジビニル、アゼライン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、ブラシル酸ジビニル等の多価カルボン酸の多ビニルエステル類等が挙げられる。

本発明において、これらの架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0066】

本発明におけるトナーに用いる樹脂は重合性単量体のラジカル重合により、製造することができる。

ここで用いるラジカル重合用開始剤としては、特に制限はない。具体的には、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化ブromoメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシド、過トリフェニル酢酸-tert-ブチルヒドロペルオキシド、過蟻酸tert-ブチル

、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、過フェニル酢酸tert-ブチル、過メトキシ酢酸tert-ブチル、過N-(3-トルイル)カルバミン酸tert-ブチル等の過酸化物類、

2, 2'-アゾビスプロパン、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスプロパン、1, 1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)硝酸塩、2, 2'-アゾビスイソブタン、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2, 2'-ジクロロ-2, 2'-アゾビスブタン、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3, 5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-ブロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2, 2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1, 1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1, 1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1, 1'-アゾビス-1, 2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノールA-4, 4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ(テトラエチレングリコール-2, 2'-アゾビスイソブチレート)等のアゾ化合物類、

1, 4-ビス(ペンタエチレン)-2-テトラゼン、1, 4-ジメトキシカルボニル-1, 4-ジフェニル-2-テトラゼン等が挙げられる。

【0067】

本発明におけるトナー作製において乳化凝集合一法を用いた場合、凝集工程においてpH変化により凝集を発生させ、粒子を調整することができる。同時に粒子

の凝集を安定に、また迅速に、またはより狭い粒度分布を持つ凝集粒子を得るため、凝集剤を添加しても良い。

凝集剤としては一価以上の電荷を有する化合物が好ましく、凝集剤として一価以上の電荷を有する化合物の具体例としては、前述のイオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の水溶性界面活性剤類、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸等の酸類、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等の脂肪族酸、芳香族酸の金属塩、ナトリウムフェノレート等のフェノール類の金属塩、アミノ酸の金属塩、トリエタノールアミン塩酸塩、アニリン塩酸塩等の脂肪族、芳香族アミン類の無機酸塩類等が挙げられる。

凝集粒子の安定性、凝集剤の熱や経時に対する安定性、洗浄時の除去を考慮した場合、凝集剤としては、無機酸の金属塩が性能、使用の点で好ましい。具体的には塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅、炭酸ナトリウム等の無機酸の金属塩である。

【0068】

これらの凝集剤の添加量は、電荷の価数により異なるが、いずれも少量であって、一価の場合は3重量%以下程度、二価の場合は1重量%以下程度、三価の場合は0.5重量%以下程度である。凝集剤の量は少ない方が好ましいため、価数の多い化合物を用いることが好ましい。

【0069】

本発明による画像形成方法に用いる前記トナーには、離型剤を添加することができる。前記離型剤の添加により、定着機にシリコンオイルを塗布することなくトナーを定着部材から離型することができ、同時に定着器もオイル供給機がなくなるために小型化、軽量化が可能となる。

本発明におけるトナー作製方法である乳化凝集合法、懸濁重合法を用いると、乳化重合法では凝集および合一時に、懸濁重合法では分散時に、それぞれ

一般的に疎水性である離型剤は粒子内部に引き込まれる為表面に存在しにくく、また前述のように表面にはよりTgの高いカルボキシル基が多量に存在すると推定されるため、粒子の形成は容易である。従来の混練粉碎法では粉碎時に大量の離型剤成分が粒子表面に存在するため粒子同士の融着が生じ易い等の欠点を生じる。

前記離型剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル等の高級脂肪酸と高級アルコールとのエステルワックス類；ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、ペンタエリスリトールテトラベヘネート等の高級脂肪酸と単価又は多価低級アルコールとのエステルワックス類；ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド等の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエステルワックス類；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス類；コレステリルステアレート等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックス類などが挙げられる。

本発明において、これらの離型剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0070】

これらの離型剤の添加量は、0.5～50質量%とすることが好ましく、より好ましくは1から30質量%、更に好ましくは5から15質量%である。0.5質量%未満であると離型剤添加の効果がなく、50質量%を超えると、帯電性に影響が現れやすくなったり、現像器内部においてトナーが破壊されやすくなり、離型剤のキャリアへのスペント化が生じ、帯電が低下しやすくなる等の影響が現れ

るばかりでなく、例えばカラートナーを用いた場合、定着時の画像表面への染み出しが不十分になり易く、画像中に離型剤が在留しやすくなってしまうため、透明性が悪化し好ましくない。

【0071】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーはその表面上に少なくとも1種以上の金属酸化物または金属窒化物粒子を有することが好ましい。これら金属酸化物または金属窒化物粒子は、トナーの流動性の向上、粒子間の帯電性のシャープ化等の効果により、現像時の画質を向上させることができる。

該金属酸化物の具体例としては、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウムまたはこれらの複合酸化物等、また金属窒化物としては窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化チタニウム、窒化亜鉛、窒化カルシウム、窒化マグネシウム、窒化セリウム等が挙げられる。このうちシリカ、チタニアが粒径、粒度分布、製造性の観点から好ましく用いられる。

これらの金属酸化物、金属窒化物粒子は単独で用いても、また複数種を混合して用いても良い。またこれらのトナーに対する添加量は特に制限はないが、0.1質量%～15質量%の範囲で好ましく用いられる。より具体的には0.1～5重量%程度である。

【0072】

本発明の画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーは前記金属酸化物、金属窒化物粒子のうち $0.03\mu\text{m}$ 以下の粒子の全添加量に対する割合により、本発明の効果である感光体とトナー衝突時の埋め込み以外にも粉体流動性、転写性等の諸特性が変化する。一般に小粒径の前記金属酸化物、金属窒化物粒子量が多い場合、トナーの粉体流動性が向上するものの、転写性が悪化してしまう。反対に前記金属酸化物、金属窒化物粒子量が少ない場合、転写性が向上するものの、トナーの流動性が悪化する。前記金属酸化物、金属窒化物粒子のうち $0.03\mu\text{m}$ 以下の粒子の全添加量に対する割合1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上65質量%以下、さらに好ましくは8質量%以上60質量%以下がトナー特性の均衡を得ることができる点で優れている。

【0073】

これらの金属酸化物、金属窒化物は必要に応じて、疎水化、親水化処理等の表面改質を行なっても良い。前記表面改質の手段としては従来公知の方法を用いることができる。具体的にはシラン、チタネート、アルミネート等の各カップリング処理である。

【0074】

カップリング処理に用いるカップリング剤としては特に制限はないが、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、フルオロアルキルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリング剤；チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が好適な例として挙げられる。

【0075】

本発明においては、目的に応じて、前記樹脂、前記着色剤及び前記離型剤以外に、内添剤、帯電制御剤、有機粒体、滑剤、研磨材などのその他の成分（粒子）を添加させることが可能である。

【0076】

内添剤としては、トナー特性としての帯電性を阻害しない程度の量で使用でき、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属、合金、又はこれら金属を含有する化合物などの磁性体などが挙げられる。

【0077】

帯電制御剤としては、特に制限はないが、特にカラートナーを用いた場合、無色または淡色のものが好ましく使用できる。例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

有機粒体としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される全ての粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒体や有機粒体、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

滑剤としては、例えば、エチレンビスステアрил酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩等が挙げられる。

研磨剤としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

前記樹脂、前記着色剤および前記離型剤とを混合した場合における、前記着色剤の含有量としては、50質量%以下であれば良く、2から40質量%程度であるのが好ましい。

また、前記その他の成分の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極少量であり、具体的には0.01から5質量%であり、好ましくは0.5から2質量%である。

【 0 0 8 0 】

本発明における、樹脂粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液およびその他の成分における分散媒としては、例えば水系媒体などが挙げられる。

水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【 0 0 8 1 】

本発明においては、得られた静電荷像現像用トナーの表面に、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒体や、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で剪断力を印加して添加してもよい。これらの無機粒体や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング助剤等の外添剤として機能する。

【0082】

本発明において、静電荷像現像用トナーの帯電量の絶対値としては、 $10 \sim 40 \mu\text{C/g}$ が好ましく、 $15 \sim 35 \mu\text{C/g}$ がより好ましい。前記帯電量が、 $10 \mu\text{C/g}$ 未満であると、背景部汚れが発生し易くなり、 $40 \mu\text{C/g}$ を越えると、画像濃度の低下が発生し易くなる。

この静電荷像現像用トナーの夏場における帯電量と冬場における帯電量との比率としては、 $0.5 \sim 1.5$ が好ましく、 $0.7 \sim 1.3$ がより好ましい。前記比率が、前記好ましい範囲外であると、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

【0083】

—静電荷像現像剤—

本発明において、静電荷像現像剤は、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含有する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。

本発明における静電荷像現像剤は、静電荷像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤となり、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤となる。

【0084】

例えばキャリアを用いる場合のそのキャリアとしては、特に制限はなくそれ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアが挙げられる。

【0085】

キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その平均径は、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

また、該樹脂被覆キャリアの被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチ

ルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマー等の単独重合体、又は2種類以上のモノマーからなる共重合体、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類、ビスフェノール、グリコール等を含有するポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。該被覆樹脂の量としては、該核体粒子に対して0.1~10重量部程度であり、0.5~3.0重量部が好ましい。

キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができ、前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

【0086】

静電荷像現像剤における前記本発明の静電荷像現像用トナーとキャリアとの混合比としては特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

【0087】

また本発明の静電荷像現像用トナーの表面積は特に制限はなく、通常のトナーに用いることのできる範囲であれば使用することができる。具体的にはBET法を用いた場合0.5~10m²/g、好ましくは1.0~7m²/g、より好ましくは1.2~5m²/g程度である。更には、1.2~3m²/g程度が好ましい。

【0088】

また本発明の静電荷像現像用トナーの粒度としては3~9 μ mが、より好ましくは4~8 μ mが、さらに好ましくは4.5~7.5 μ mが本発明に適している。3 μ m未満で

あるとトナーの重量が軽いため、感光体とトナーの衝突時にトナー表面の金属酸化物を埋め込む力が小さく、結果として感光体表面に金属酸化物が残留してしまうため好ましくなく、 $9\mu\text{m}$ を超えると現像時の細線再現性に劣る画質になる為好ましくない。

また該トナーの粒度分布としてはGSDで表すことができ、GSDは以下の式で表すことができる。

【0089】

$$\text{GSD}=[(d16/d50)+(d50/d84)]/2$$

【0090】

ここでd16、d50、d84はそれぞれトナーの大粒径側から数えてそれぞれ16%、50%、84%径を示したもので、数値としては $d16 > d50 > d84$ の順であり、該GSDが小さいほど粒度の揃ったトナーであるといえることができる。該GSDには個数平均粒子径から算出したものと、体積平均粒子径から算出したものがあるが、本発明におけるトナーのGSDはどちらを採用しても良い。

該GSDの好ましい範囲としては1.3以下であり、より好ましくは1.27以下、さらに好ましくは1.25以下である。1.3を超えると画質が悪化するだけでなく、微粉が増加するため前述のように感光体表面に金属酸化物が残留してしまうため好ましくない。

【0091】

【実施例】

以下本発明について、実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下において、「部」は質量部を意味する。

【0092】

まず、以下の実施例、比較例で使用するトナー及び現像剤の測定方法、評価方法について説明する。

トナーの平均粒径は、コールターカウンター（ベックマンコールター社製：TA2型）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（島津製作所社製、DSC-50）を用い、昇温

速度 3℃/分の条件下で測定した。

また乳化重合凝集法における樹脂粒子、着色剤粒子、および離型剤粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-700）を用いて測定した。また、樹脂粒子およびトナー粒子における樹脂の分子量および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製、HLC-8120GPC）を用いて測定した。

トナーの形状係数は（トナーの周囲長の二乗）／（投影面積）×（ $\pi/4$ ）×100の平均値で示され、次の方法で算出した。まずスライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じて画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーの周囲長の二乗／投影面積（ ML^2/A ）を計算し、平均値を求めた。今回使用した画像解析装置は、ルーゼックス画像解析装置（ルーゼックス社製）を用いて測定を行なった。

また、正接損失（ $\tan \delta$ ）は粘弾性測定装置（レオメトリックサイエンティフィック社製、ARES）を用い、静電荷像現像用トナーを錠剤に成形し、20mmφのパラレルプレートにセットし、ノーマルフォースを0とした後に6.28rad/secの振動周波数で振動を与えた。なお測定温度は100℃から190℃まで行ない、この時のひずみは1%で測定した。測定時間インターバルは120秒、測定開始後の昇温速度は1℃/分で測定し、160℃における貯蔵弾性率を採用した。

【0093】

静電荷像現像剤を用いた画像評価については、富士ゼロックス社製VIVACE400改造機を用い、後述する感光体作製例にて作製した感光体を搭載し画像の形成を行った。画像形成は $4.0g/m^2$ になるように画像濃度を調整し、2000枚ごとに夏環境（気温30℃／湿度85%）と冬環境（気温10℃／湿度15%）を繰り返し、10000枚ごとに画像面積率5%の文字画像をとり、目視にて細線再現性、背景部かぶり、その他の画像欠陥を評価した。なお複写は30000枚まで行なった。なお、富士ゼロックス社製VIVACE400改造機は、電子写真用感光体上に形成された静電潜像を2成分現像剤を用いて現像する工程を有する画像形成装置である。

【 0 0 9 4 】

－感光体作製例（１）－

X 型－無金属フタロシアニン 1 部

塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体(ユニオンカーバイド社製：VMCH) 1 部

酢酸 n－ブチル(和光純薬社製) 40 部

以上を1mmのガラスビーズを用いたサンドミルで2時間分散処理し、得られた分散液を、アルミニウムパイプ(84mm ϕ X 340mm)上に浸漬塗布し、10℃で10分間乾燥して0.5 μ mの電荷発生層を形成した。

【 0 0 9 5 】

次に、例示した化合物1-14を1部およびポリ(4、4-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート)樹脂1部をモノクロロベンゼン6部に溶解した溶液を、上記の電荷発生層を塗布したアルミニウムパイプに浸漬塗布し、その後135℃で1時間乾燥して膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成し感光体を作製した。これを感光体1とする。

【 0 0 9 6 】

－感光体作製例（２）－

電荷輸送物質として例示した化合物3-3を用いた以外は感光体作製例（１）と同様の方法で感光体を作製した。これを感光体2とする。

【 0 0 9 7 】

－感光体作製例（３）－

電荷輸送物質として例示した化合物5-1を用いた以外は感光体作製例（１）と同様の方法で感光体を作製した。これを感光体3とする。

【 0 0 9 8 】

－樹脂粒子分散液（１）の調製－

スチレン	308 部
アクリル酸ブチル	89 部
アクリル酸2－エチルヘキシル	3 部
アクリル酸	10 部
t－ドデシルメルカプタン	10 部

ジビニルベンゼン

3 部

【0099】

以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 580 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）4 部を溶解したイオン交換水 50 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃ になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（1）を調製した。次いでこの樹脂粒子分散液（1）の一部を 80℃ のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 198 nm、ガラス転移点が 52℃、重量平均分子量が 27,000 であった。

【0100】

—樹脂粒子分散液（2）の調製—

スチレン	308 部
アクリル酸ブチル	85 部
メタクリル酸シクロヘキシル	7 部
アクリル酸	10 部
t-ブチルメルカプタン	10 部
アジピン酸ジビニル	2 部

【0101】

以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K）8 部をイオン交換水 580 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）6 部を溶解したイオン交換水 50 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃ になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、こ

の反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（２）を調製した。次いでこの樹脂粒子分散液（２）の一部を 80℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 190 nm、ガラス転移点が 51℃、重量平均分子量が 22,000 であった。

【0102】

—樹脂粒子分散液（３）の調製—

スチレン	308部
アクリル酸ブチル	80部
メタクリル酸メチル	12部
アクリル酸	10部
t-ブチルメルカプタン	10部
アジピン酸ジビニル	2部

【0103】

以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8.5）4部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン RK）8部をイオン交換水 580部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製）6部を溶解したイオン交換水 50部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃になるまでオイルバスで加熱し7時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（３）を調製した。次いでこの樹脂粒子分散液（３）の一部を 80℃のオーブン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 210 nm、ガラス転移点が 54℃、重量平均分子量が 33,000 であった。

【0104】

—樹脂粒子分散液（４）の調製—

スチレン	360部
アクリル酸ブチル	40部
アクリル酸	10部

t ードデシルメルカプタン 5 部

ジビニルベンゼン 4 部

【 0 1 0 5 】

以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 5 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（4）を調製した。次いでこの樹脂粒子分散液（4）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 0 1 nm、ガラス転移点が 5 8 ℃、重量平均分子量が 4 4 , 0 0 0 であった。

【 0 1 0 6 】

—樹脂粒子分散液（5）の調製—

スチレン 3 0 0 部

アクリル酸ブチル 4 0 部

メタクリル酸ラウリル 6 0 部

アクリル酸 1 0 部

t ードデシルメルカプタン 5 部

【 0 1 0 7 】

以上（いずれも和光純薬（株）製）を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール 8 . 5） 4 部及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン R K） 8 部をイオン交換水 5 8 0 部に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、1 0 分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（和光純薬（株）製） 1 0 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入し、窒素置換を行なった後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し 7 時間そのまま乳化重合を継続した。その後、

この反応液を室温まで冷却し、樹脂粒子分散液（５）を調製した。次いでこの樹脂粒子分散液（５）の一部を 8 0 ℃のオープン上に放置して水分を除去し、残留物の特性を測定したところ、平均粒径は 2 1 5 nm、ガラス転移点が 4 6 ℃、重量平均分子量が 2 2 , 0 0 0 であった。

【 0 1 0 8 】

－着色剤分散液（１）の調製－

- ・フタロシアニン顔料（大日精化（株）製：P V F A S T B L U E） 1 0 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 2 . 0 部
- ・イオン交換水 2 5 0 部

【 0 1 0 9 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス）を用いて分散し、着色剤（フタロシアニン顔料）を分散させてなる着色剤分散液（１）を調製した。

【 0 1 1 0 】

－着色剤分散液（２）の調製－

- ・マゼンタ顔料（大日精化（株）製：P R 1 2 2） 8 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 1 . 5 部
- ・イオン交換水 2 0 0 部

【 0 1 1 1 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス）を用いて分散し、着色剤（マゼンタ顔料）を分散させてなる着色剤分散液（２）を調製した。

【 0 1 1 2 】

－着色剤分散液（３）の調製－

- ・イエロー顔料（クラリアントジャパン社製：P Y 1 8 0） 6 0 部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬（株）社製：ネオゲン R K） 2 . 0 部
- ・イオン交換水 2 5 0 部

【 0 1 1 3 】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラッ

クス)を用いて分散し、着色剤(イエロー顔料)を分散させてなる着色剤分散液(3)を調製した。

【0 1 1 4】

ー着色剤分散液(4)の調製ー

- ・カーボンブラック(キャボット社製:リーガル330) 50部
- ・アニオン界面活性剤(第一工業製薬(株)社製:ネオゲンRK) 1.0部
- ・イオン交換水 150部

【0 1 1 5】

以上を混合し、溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックス)を用いて分散し、着色剤(カーボンブラック)を分散させてなる着色剤分散液(4)を調製した。

【0 1 1 6】

ー離型剤分散液(1)の調製ー

- ・ポリエチレンワックス(東洋ペトロライト(株)製:ポリワックス725) 80部
- ・アニオン界面活性剤(第一工業製薬(株)社製:ネオゲンRK) 1.0部
- ・イオン交換水 120部

【0 1 1 7】

以上を混合し、95℃に溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックス)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤分散液(1)を調製した。

【0 1 1 8】

ー離型剤分散液(2)の調製ー

- ・ステアリン酸ステアリル(理研ビタミン(株)製) 80部
- ・アニオン界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンRK) 1.0部
- ・イオン交換水 120部

【0 1 1 9】

以上を混合し、85℃に溶解させた後、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックス)を用いて分散し、ポリエチレンワックスを分散させてなる離型剤

分散液（２）を調製した。

【 0 1 2 0 】

（静電潜像現像用トナー（１）の作製）

[凝集工程]

－凝集粒子の調製－

・樹脂粒子分散液（１）	2 3 8 . 0 部
・着色剤分散液（１）	1 7 . 5 部
・離型剤粒子分散液（１）	1 7 . 5 部
・イオン交換水	6 3 2 . 5 部
・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）	1 . 3 部

【 0 1 2 1 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容し、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 ℃まで攪拌しながら加熱した。4 9 ℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（１）を緩やかに 5 9 . 0 部追加し、さらに 4 9 ℃で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 2 2 】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（１）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5 . 7 μ m、Mw は 2 7 0 0 0、形状係数は 1 2 2 であった。また 1 6 0 ℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 3 4 0 P a であっ

た。

【0123】

得られたトナー粒子(1) 100部に対して、疎水性酸化チタン(日本アエロジル社製、T805、平均粒径 $0.021\mu\text{m}$) 2部および疎水性シリカ(日本アエロジル社製、RX50、平均粒径 $0.040\mu\text{m}$)を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電潜像現像用トナー(1)を得た。

【0124】

(静電潜像現像剤(1)の作製)

フェライト粒子(パウダーテック社製、体積平均粒径: $50\mu\text{m}$) 100部とスチレン-メタクリル酸メチル共重合樹脂(三菱レイヨン社製、BR-52、分子量:85000) 2.4部とを、トルエン400部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間攪拌混合した後、減圧混合しながら 70°C まで昇温し、トルエンを留去した後冷却し、 $105\mu\text{m}$ の篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア(樹脂被覆キャリア)を作製した。

【0125】

このフェライトキャリアと、上記静電荷像現像用トナー(1)とを混合し、トナー濃度が7質量%である二成分系の静電荷像現像剤(1)を作製した。

【0126】

(静電潜像現像用トナー(2)の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

・樹脂粒子分散液(1)	234.5部
・着色剤分散液(2)	21.0部
・離型剤粒子分散液(1)	17.5部
・イオン交換水	632.5部
・硫酸アルミニウム(和光純薬(株)製)	1.5部

【0127】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に

調整して、加熱用オイルバス中で 4 9℃まで攪拌しながら加熱した。4 9℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 1 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 5 9 . 0 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 7 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 2 8 】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (2) を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5 . 8 μm 、Mw は 2 7 0 0 0、形状係数は 1 2 6 であった。また 1 6 0℃における貯蔵弾性率 ($G' (160)$) は 3 2 0 P a であった。

【 0 1 2 9 】

得られたトナー粒子 (2) 1 0 0 部に対して静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー (2) を得た。

【 0 1 3 0 】

(静電潜像現像剤 (2) の作製)

静電潜像現像剤 (1) の作製において、静電潜像現像用トナー (1) の代わりに上記静電潜像現像用トナー (2) を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量%である二成分系の静電潜像現像剤 (2) を作製した。

【 0 1 3 1 】

(静電潜像現像用トナー (3) の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

- ・樹脂粒子分散液（１） 2 3 4 . 0 部
- ・着色剤分散液（３） 2 5 . 3 部
- ・離型剤粒子分散液（１） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1 . 3 部

【 0 1 3 2 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A 社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 ℃まで攪拌しながら加熱した。4 9 ℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 0 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（１）を緩やかに 5 9 . 0 部追加し、さらに 4 9 ℃で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 8 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 3 3 】**[融合工程]**

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（３）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5 . 9 μ m、Mw は 2 7 0 0 0、形状係数は 1 2 6 であった。また 1 6 0 ℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 3 3 0 P a であった。

【 0 1 3 4 】

得られたトナー粒子（３） 1 0 0 部に対して静電潜像現像用トナー（１）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（３）を得た。

【 0 1 3 5 】

(静電潜像現像剤 (3) の作製)

静電潜像現像剤 (1) の作製において、静電潜像現像用トナー (1) の代わりに上記静電潜像現像用トナー (3) を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量%である二成分系の静電潜像現像剤 (3) を作製した。

【0 1 3 6】

(静電潜像現像用トナー (4) の作製)

[凝集工程]

ー凝集粒子の調製ー

・樹脂粒子分散液 (1)	2 3 8 . 0 部
・着色剤分散液 (4)	1 7 . 5 部
・離型剤粒子分散液 (1)	1 7 . 5 部
・イオン交換水	6 3 0 . 0 部
・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製)	1 . 3 部

【0 1 3 7】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (I K A 社製 : ウルトラタラックス T 5 0) を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 °C まで攪拌しながら加熱した。4 9 °C で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4 . 9 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 5 9 . 0 部追加し、さらに 4 9 °C で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0 1 3 8】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0 . 5 質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 7 . 0 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 °C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (4) を

得た。

得られたトナーの体積平均粒径は $5.9 \mu\text{m}$ 、 M_w は 27000、形状係数は 130 であった。また 160°C における貯蔵弾性率 ($G'(160)$) は 380 Pa であった。

【0139】

得られたトナー粒子 (4) 100 部に対して静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー (4) を得た。

【0140】

(静電潜像現像剤 (4) の作製)

静電潜像現像剤 (1) の作製において、静電潜像現像用トナー (1) の代わりに上記静電潜像現像用トナー (4) を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量% である二成分系の静電潜像現像剤 (4) を作製した。

【0141】

(静電潜像現像用トナー (5) の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

・樹脂粒子分散液 (2)	238.0 部
・着色剤分散液 (1)	17.5 部
・離型剤粒子分散液 (1)	17.5 部
・イオン交換水	630.0 部
・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製)	1.3 部

【0142】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA 社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 47°C まで攪拌しながら加熱した。 47°C で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 $4.9 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (2) を緩やかに 51.0 部追加し、さらに 47°C で 60 分間、pH を 2.8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径

が約 $5.8 \mu\text{m}$ である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0143】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 7.3 に調整した後、攪拌を継続しながら 96°C まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（5）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は $6.1 \mu\text{m}$ 、 M_w は 22000、形状係数は 114 であった。また 160°C における貯蔵弾性率 ($G'(160)$) は 100 Pa であった。

【0144】

得られたトナー粒子（5）100 部に対して静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（5）を得た。

【0145】

（静電潜像現像剤（5）の作製）

静電潜像現像剤（1）の作製において、静電潜像現像用トナー（1）の代わりに上記静電潜像現像用トナー（5）を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量％である二成分系の静電潜像現像剤（5）を作製した。

【0146】

（静電潜像現像用トナー（6）の作製）

[凝集工程]

－凝集粒子の調製－

・樹脂粒子分散液（3）	238.0 部
・着色剤分散液（1）	17.5 部
・離型剤粒子分散液（1）	17.5 部
・イオン交換水	630.0 部
・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製）	1.3 部

【0147】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックス T50）を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 51℃ まで攪拌しながら加熱した。51℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 4.8 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（3）を緩やかに 50.0 部追加し、さらに 51℃ で 60 分間、pH を 2.8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.5 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0148】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0.5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 7.3 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（6）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 6.1 μm 、 M_w は 33000、形状係数は 135 であった。また 160℃ における貯蔵弾性率 ($G'(160)$) は 610 Pa であった。

【0149】

得られたトナー粒子（6）100 部に対して静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（6）を得た。

【0150】

（静電潜像現像剤（6）の作製）

静電潜像現像剤（1）の作製において、静電潜像現像用トナー（1）の代わりに上記静電潜像現像用トナー（6）を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量％である二成分系の静電潜像現像剤（6）を作製した。

【0151】

(静電潜像現像用トナー (7) の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

・樹脂粒子分散液 (1)	238.0部
・着色剤分散液 (1)	17.5部
・離型剤粒子分散液 (2)	17.5部
・イオン交換水	630.0部
・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製)	1.3部

【0152】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃ まで攪拌しながら加熱した。49℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.0 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 51.0 部追加し、さらに 49℃ で 60 分間、pH を 2.8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.6 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0153】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 7.0 に調整した後、攪拌を継続しながら 96℃ まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (7) を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 6.0 μm 、Mw は 27000、形状係数は 135 であった。また 160℃ における貯蔵弾性率 ($G'(160)$) は 240 Pa であった。

【0154】

得られたトナー粒子 (7) 100部に対して静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー (7) を得た。

【0155】

(静電潜像現像剤 (7) の作製)

静電潜像現像剤 (1) の作製において、静電潜像現像用トナー (1) の代わりに上記静電潜像現像用トナー (7) を用いた以外は同様にして、トナー濃度が7質量%である二成分系の静電潜像現像剤 (7) を作製した。

【0156】

(静電潜像現像用トナー (8) の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

- | | |
|------------------------|--------|
| ・樹脂粒子分散液 (1) | 238.0部 |
| ・着色剤分散液 (1) | 17.5部 |
| ・離型剤粒子分散液 (1) | 17.5部 |
| ・イオン交換水 | 630.0部 |
| ・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製) | 1.3部 |

【0157】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃ まで攪拌しながら加熱した。49℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.1 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに 51.0 部追加し、さらに 49℃ で 60 分間、pH を 2.8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.6 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0158】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の pH は 2.9 であった。そこで水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を 0.5 質量% に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pH を 7.5 に

調整した後、攪拌を継続しながら 85℃まで加熱し、3時間保持した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子 (7) を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5.7 μm 、 M_w は 27000、形状係数は 1.49 であった。また 160℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 360 Pa であった。

【0159】

得られたトナー粒子 (8) 100部に対して静電潜像現像用トナー (1) と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー (8) を得た。

【0160】

(静電潜像現像剤 (8) の作製)

静電潜像現像剤 (1) の作製において、静電潜像現像用トナー (1) の代わりに上記静電潜像現像用トナー (8) を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量%である二成分系の静電潜像現像剤 (8) を作製した。

【0161】

(静電潜像現像用トナー (9) の作製)

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

・樹脂粒子分散液 (1)	238.0 部
・着色剤分散液 (1)	17.5 部
・離型剤粒子分散液 (1)	17.5 部
・イオン交換水	630.0 部
・硫酸アルミニウム (和光純薬 (株) 製)	1.3 部

【0162】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー (IKA 社製: ウルトラタラックス T50) を用いて分散させた後、容器内の pH を 2.8 に調整して、加熱用オイルバス中で 49℃まで攪拌しながら加熱した。49℃で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5.1 μm である

凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（１）を緩やかに 5 1. 0 部追加し、さらに 4 9℃で 6 0 分間、p H を 2. 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5. 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 6 3 】

[融合工程]

この凝集粒子分散液の p H は 2. 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0. 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 5. 4 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6℃まで加熱し、1 2 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（９）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5. 7 μ m、Mw は 2 7 0 0 0、形状係数は 1 0 8 であった。また 1 6 0℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 3 2 0 P a であった。

【 0 1 6 4 】

得られたトナー粒子（９）1 0 0 部に対して静電潜像現像用トナー（１）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（９）を得た。

【 0 1 6 5 】

（静電潜像現像剤（９）の作製）

静電潜像現像剤（１）の作製において、静電潜像現像用トナー（１）の代わりに上記静電潜像現像用トナー（９）を用いた以外は同様にして、トナー濃度が 7 質量％である二成分系の静電潜像現像剤（９）を作製した。

【 0 1 6 6 】

（静電潜像現像用トナー（１０）の作製）

[凝集工程]

－凝集粒子の調製－

- | | |
|-------------|------------|
| ・樹脂粒子分散液（４） | 2 3 8. 0 部 |
| ・着色剤分散液（１） | 1 7. 5 部 |

- ・離型剤粒子分散液（１） 1 7 . 5 部
- ・イオン交換水 6 3 0 . 0 部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1 . 3 部

【 0 1 6 7 】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（I K A社製：ウルトラタラックス T 5 0）を用いて分散させた後、容器内の p H を 2 . 8 に調整して、加熱用オイルバス中で 4 9 ℃まで攪拌しながら加熱した。4 9 ℃で 3 0 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 1 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（４）を緩やかに 5 1 . 0 部追加し、さらに 4 9 ℃で 6 0 分間、p H を 2 . 8 に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約 5 . 6 μ m である凝集粒子が形成されていることが確認された。

【 0 1 6 8 】**[融合工程]**

この凝集粒子分散液の p H は 2 . 9 であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を 0 . 5 質量％に希釈した水溶液を穏やかに添加し、p H を 6 . 2 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 6 ℃まで加熱し、5 時間保持した。その後、容器内の p H を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、5 0 0 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（1 0）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は 5 . 8 μ m、Mw は 4 4 0 0 0、形状係数は 1 3 4 であった。また 1 6 0 ℃における貯蔵弾性率 (G' (160)) は 7 9 0 P a であった。

【 0 1 6 9 】

得られたトナー粒子（1 0）1 0 0 部に対して静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（1 0）を得た。

【 0 1 7 0 】

（静電潜像現像剤（1 0）の作製）

静電潜像現像剤（1）の作製において、静電潜像現像用トナー（1）の代わり

に上記静電潜像現像用トナー（10）を用いた以外は同様にして、トナー濃度が7質量%である二成分系の静電潜像現像剤（10）を作製した。

【0171】

（静電潜像現像用トナー（11）の作製）

[凝集工程]

—凝集粒子の調製—

- ・樹脂粒子分散液（5） 238.0部
- ・着色剤分散液（1） 17.5部
- ・離型剤粒子分散液（1） 17.5部
- ・イオン交換水 630.0部
- ・硫酸アルミニウム（和光純薬（株）製） 1.3部

【0172】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散させた後、容器内のpHを2.8に調整して、加熱用オイルバス中で48℃まで攪拌しながら加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.3 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。この凝集粒子分散液中に、樹脂粒子分散液（5）を緩やかに51.0部追加し、さらに48℃で60分間、pHを2.8に維持して加熱攪拌を保持した後、光学顕微鏡にて観察すると、平均粒径が約5.9 μ mである凝集粒子が形成されていることが確認された。

【0173】

[融合工程]

この凝集粒子分散液のpHは2.9であった。そこで水酸化ナトリウム（和光純薬社製）を0.5質量%に希釈した水溶液を穏やかに添加し、pHを7.6に調整した後、攪拌を継続しながら96℃まで加熱し、5時間保持した。その後、容器内のpHを約7に調整し、反応生成物をろ過し、500部のイオン交換水で4回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（11）を得た。

得られたトナーの体積平均粒径は6.2 μ m、Mwは33000、形状係数は

127であった。また160℃における貯蔵弾性率($G'(160)$)は65Paであった。

【0174】

得られたトナー粒子(11)100部に対して静電潜像現像用トナー(1)と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー(11)を得た。

【0175】

(静電潜像現像剤(11)の作製)

静電潜像現像剤(1)の作製において、静電潜像現像用トナー(1)の代わりに上記静電潜像現像用トナー(11)を用いた以外は同様にして、トナー濃度が7質量%である二成分系の静電潜像現像剤(11)を作製した。

【0176】

(静電潜像現像用トナー(12)の作製)

スチレンアクリル樹脂(綜研化学社製、 M_w :32000)40部に、フタロシアニン顔料(大日精化(株)製:PVFASTBLUE)30部とポリエチレンワックス(東洋ペトロライト(株)製:ポリワックス725)30部とを加え、加圧型ニーダーにて熔融混練し樹脂混合物1を作製した。

【0177】

—懸濁粒子の調製—

・スチレン	189.5部
・アクリル酸n-ブチル	28.0部
・アクリル酸-2-エチルヘキシル	12.6部
・tert-ラウリルメルカプタン	5.3部
・2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル	1.8部

(以上和光純薬社製)

・樹脂混合物1	50.0部
---------	-------

【0178】

以上を攪拌し熔融させた後、イオン交換水600部に炭酸カルシウム30部を分散させた水系媒体中に添加し、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT50)を用いて分散させ、平均粒径7.3 μ mの油滴が内部に存在してい

ることを確認した。この分散系を、窒素を流しながら 80℃まで加温しそのまま 5 時間放置し懸濁重合粒子を得た。冷却後、1 N 塩酸（和光純薬社製）を滴下し pH を 2.2 に調整し、1 時間放置した。その後、容器内の pH を約 7 に調整し、反応生成物をろ過し、500 部のイオン交換水で 4 回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子（12）を得た。

【0179】

得られたトナーの体積平均粒径は 7.6 μm 、 M_w は 51000、形状係数は 1.34 であった。また 160℃における貯蔵弾性率($G'(160)$)は 480 Pa であった。

【0180】

得られたトナー粒子（12）100 部に対して静電潜像現像用トナー（1）と同様の方法で外添剤の混合を行ない静電潜像現像用トナー（12）を得た。

【0181】

<実施例 1>

評価機は前述した複写機（富士ゼロックス社製：Vivace 400 改造機）を用い、感光体として感光体 1 を搭載し、現像剤として静電潜像現像剤（1）を使用し、画像評価をおこなった。

本実施例で用いたトナーの形状係数、160℃における貯蔵弾性率($G'(160)$)、10000 枚、20000 枚、30000 枚ごとの目視による細線再現性、背景部かぶり、その他の画像欠陥の結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0182】

<実施例 2>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（2）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0183】

<実施例 3>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（3）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 4】

<実施例 4>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（4）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 5】

<実施例 5>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（5）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 6】

<実施例 6>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（6）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 7】

<実施例 7>

実施例 1 において、静電潜像現像剤（1）の代わりに静電潜像現像剤（7）を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 8】

<実施例 8>

実施例 1 において、感光体 1 の代わりに感光体 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 8 9】

<実施例 9>

実施例 2 において、感光体 1 の代わりに感光体 2 を用いた以外は実施例 1 と同

様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 0】

<実施例 1 0>

実施例 3 において、感光体 1 の代わりに感光体 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 1】

<実施例 1 1>

実施例 4 において、感光体 1 の代わりに感光体 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 2】

<実施例 1 2>

実施例 1 において、感光体 1 の代わりに感光体 3 を用いた以外は実施例 1 と同様に複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 3】

<実施例 1 3>

実施例 2 において、感光体 1 の代わりに感光体 3 を用いた以外は実施例 1 と同様に複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 4】

<実施例 1 4>

実施例 3 において、感光体 1 の代わりに感光体 3 を用いた以外は実施例 1 と同様に複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 5】

<実施例 1 5>

実施例 4 において、感光体 1 の代わりに感光体 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 6】

<実施例 1 6>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 2) 以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 7】

<比較例 1>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (8) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 8】

<比較例 2>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (9) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 1 9 9】

<比較例 3>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 0) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 2 0 0】

<比較例 4>

実施例 1 において、静電潜像現像剤 (1) の代わりに静電潜像現像剤 (1 1) を用いた以外は実施例 1 と同様にして複写試験を行い、同様の評価を行った。

結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。

【0 2 0 1】

【表 1】

	感 光 体	現 像 剤	形 状 係 数	平 均 粒 径 (μm)	G'(160) (Pa)
実施例 1	1	1	1 2 2	5. 7	3 4 0
実施例 2	1	2	1 2 6	5. 8	3 2 0
実施例 3	1	3	1 2 6	5. 9	3 3 0
実施例 4	1	4	1 3 0	5. 9	3 8 0
実施例 5	1	5	1 1 4	6. 1	1 0 0
実施例 6	1	6	1 3 5	6. 1	6 1 0
実施例 7	1	7	1 3 5	6. 0	2 4 0
実施例 8	2	1	1 2 2	5. 7	3 4 0
実施例 9	2	2	1 2 6	5. 8	3 2 0
実施例 1 0	2	3	1 2 6	5. 9	3 3 0
実施例 1 1	2	4	1 3 0	5. 9	3 8 0
実施例 1 2	3	1	1 2 2	5. 7	3 4 0
実施例 1 3	3	2	1 2 6	5. 8	3 2 0
実施例 1 4	3	3	1 2 6	5. 9	3 3 0
実施例 1 5	3	4	1 3 0	5. 9	3 8 0
実施例 1 6	1	1 2	1 3 4	7. 6	4 8 0
比較例 1	1	8	1 4 9	5. 7	2 7 0
比較例 2	1	9	1 0 8	5. 7	2 7 0
比較例 3	1	1 0	1 3 4	5. 8	7 9 0
比較例 4	1	1 1	1 2 7	6. 2	6 5 0

【0 2 0 2】

【表 2】

	細線再現性				背景部かぶり			
	初期	10000枚	20000枚	30000枚	初期	10000枚	20000枚	30000枚
実施例 1	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 2	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 3	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 4	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 5	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 6	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化	なし	なし	僅かにあり	ややあり
実施例 7	良好	良好	良好	僅かに悪化	なし	なし	なし	僅かにあり
実施例 8	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 9	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 10	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 11	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 12	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 13	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 14	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 15	良好	良好	良好	良好	なし	なし	なし	なし
実施例 16	良好	良好	僅かに悪化	やや悪化	なし	なし	なし	僅かにあり
比較例 1	良好	悪化	悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり
比較例 2	良好	やや悪化の後実験中止			かぶりあり	かぶり悪化のため実験中止		
比較例 3	良好	良好	やや悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり
比較例 4	良好	やや悪化	悪化	悪化	なし	かぶりあり	かぶりあり	かぶりあり

【0203】

【表 3】

	その他の画像欠陥			
	初期	10000 枚	20000 枚	30000 枚
実施例 1	なし	なし	なし	なし
実施例 2	なし	なし	なし	なし
実施例 3	なし	なし	なし	なし
実施例 4	なし	なし	なし	なし
実施例 5	なし	なし	僅かに黒すじ発生	やや黒すじ発生
実施例 6	なし	僅かに濃度低下発生	僅かに濃度低下発生	やや濃度低下発生
実施例 7	なし	なし	なし	なし
実施例 8	なし	なし	なし	なし
実施例 9	なし	なし	なし	なし
実施例 10	なし	なし	なし	なし
実施例 11	なし	なし	なし	なし
実施例 12	なし	なし	なし	なし
実施例 13	なし	なし	なし	なし
実施例 14	なし	なし	なし	なし
実施例 15	なし	なし	なし	なし
実施例 16	なし	なし	なし	僅かに細線発生
比較例 1	なし	無数の細線発生	無数の細線発生	無数の細線発生
比較例 2	黒すじ発生	中止		
比較例 3	なし	無数の細線発生	無数の細線発生	無数の細線発生
比較例 4	なし	濃度低下発生	濃度低下発生	濃度低下発生

【0204】

表1、表2および表3から以下のことが明らかである。すなわち本発明のトナーを用いた場合、細線再現性にすぐれ、背景部かぶり、その他の画像欠陥のないす

ぐれた画像形成方法を得ることができる。

比較例1および3においては、感光体表面に無数の傷が確認され、同時に感光体表面電位の低下による背景部かぶりが見られた。これは感光体表面へのトナー衝突による感光体表面への外添剤による傷とそれに伴う電荷輸送層の酸化による性能低下が原因と推定され、本発明の効果が得られてないことがわかる。

また比較例2では初期にクリーニング不良と思われる黒すじが発生したため評価を中止した。

比較例4においては現像器内でのトナーの破壊が見られ、これがキャリア表面へスペント化し、帯電の低下と共に、実質的に現像されるトナーが減少したために背景部かぶり、低濃度化が発生したものと推定される。

【0205】

【発明の効果】

本発明によれば、電子写真プロセスにおいて、ビニル性単量体を重合して作製したトナーの形状係数と160℃における貯蔵弾性率を制御することによって、現像時にトナーと感光体の衝突に起因するトナー表面の外添剤等の金属酸化物および／または金属窒化物の感光体表面への残留による感光体表面への傷の発生を抑制し、よって感光体表面の摩耗と酸化の繰り返しによって生ずる感光体性能の低下を抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感光体表面の摩耗と酸化の繰り返しによって生ずる感光体性能の低下を抑制する。

【解決手段】 結着樹脂と着色剤とを含有する静電荷像現像用トナーにより、電子写真用感光体上に形成された静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、該電子写真用感光体表面に不飽和二重結合を有する化合物を含有し、該静電荷像現像用トナー表面上に1種又は2種以上の金属酸化物または金属窒化物粒子を有し、かつ該静電荷像現像用トナーがビニル性二重結合を有する重合性単量体を重合して得られる結着樹脂を含有する形状係数が110～140の静電荷像現像用トナーであり、更に該静電荷像現像用トナーの160℃における貯蔵弾性率(G' (160))が80 Pa 以上620 Pa 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 2 8 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社